

(11)Publication number : 06-196755
(43)Dat of publication of application : 15.07.1994

H01L 33/00
H01L 21/205

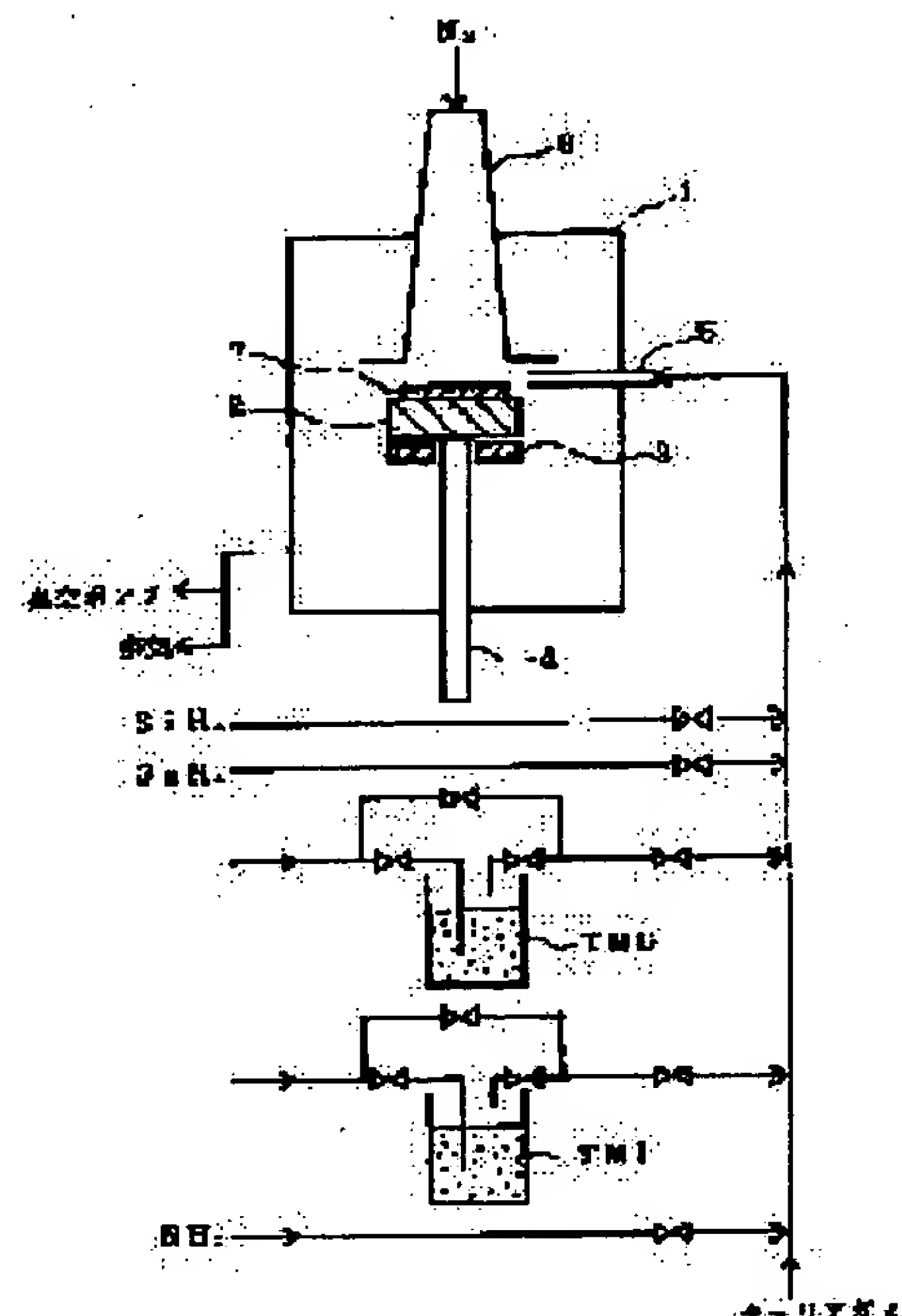
(71)Applicant: NICHIA CHEM IND LTD

(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI
MUKAI TAKASHI

Priority number : 04200531 Priority date : 03.07.1992 Priority country : JP
04321183 04.11.1992 JP

PURPOSE: To improve a crystallizability and a quality of an indium gallium nitrid (InGaN) semiconductor and obtain the practical InGaN, by doping Si or Ge into the InGaN semiconductor represented in a specific general expression and growing it.

CONSTITUTION: In a method of growing an indium gallium nitride compound semiconductor by a metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) method, a gas of a gallium source, a gas of an indium source, a gas of a nitrogen source and a gas of a silicon source or a germanium source are used as a material gas, and further a carrier gas of the material gas is used as a nitrogen, and the indium gallium nitride semiconductor represented in a general expression $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (where $0 < x < 0.5$) into which Si or Ge is doped is grown on a gallium nitride layer at a growth temperature of higher than 600°C . A crystallizability and a quality of the semiconductor can be further improved and the practical InGaN is obtained, and a semiconductor material stacked in a blue luminescent device can be formed in a double hetero structure.



[Date of extinction of right]

03/03/03

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula InXGa_{1-X} Indium-nitride gallium semiconductor characterized by Si or germanium being doped by the indium-nitride gallium semiconductor expressed with XN (however, $0 < X < 0.5$).

[Claim 2] It is the growth method of the indium-nitride gallium-compound semiconductor by the organic-metal vapor growth, as material gas The gas of the source of a gallium, The carrier gas of the aforementioned material gas is further used as nitrogen using the gas of the source of an indium, the gas of a nitrogen source, and the gas of the source of silicon or the gas of the source of germanium, at growth temperature higher than 600 degrees C The growth method of the indium-nitride gallium semiconductor characterized by growing up the indium-nitride gallium semiconductor expressed with general formula InXGa_{1-X} (however, $0 < X < 0.5$) which doped Si or germanium on the gallium-nitride layer.

[Claim 3] The growth method of the indium-nitride gallium semiconductor according to claim 2 characterized by adjusting the mole ratio of an indium to the gallium in the aforementioned material gas to 0.1 or more.

[Claim 4] The growth method of the indium-nitride gallium semiconductor according to claim 2 characterized by adjusting the mole ratio to the gallium of the silicon in the aforementioned material gas to 1×10^{-5} –0.05.

[Claim 5] The growth method of the indium-nitride gallium semiconductor according to claim 2 characterized by adjusting the mole ratio to the gallium of the germanium in the aforementioned material gas to 1×10^{-4} –0.5.

[Claim 6] The aforementioned gallium-nitride layer is the growth method of the indium-nitride gallium semiconductor according to claim 2 characterized by being the gallium-nitride aluminum layer which replaced a part of the gallium with aluminum.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the indium-nitride gallium semiconductor used for blue light emitting diode, blue laser diode, etc., and its growth method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Gallium-nitride system compound semiconductors, such as a gallium nitride (GaN), an indium-nitride gallium (InGaN), and gallium-nitride aluminum (GaAlN), attract attention as a practical semiconductor material used for blue diode, blue laser diode, etc., and, as for InGaN, for a certain reason, promising ** of the band gap is carried out very much to 2eV - 3.4eV also in it.

[0003] When growing up InGaN by the organic-metal vapor growth (henceforth the MOCVD method) conventionally, it was growing up on silicon on sapphire at low temperature with a growth temperature of 500 degrees C - 600 degrees C. That in which the decomposition pressure of InN in InGaN will turn into about 10 or more atmospheric pressure, InGaN will almost decompose into, and the melting point of about 500 degrees C and GaN will be formed for it if it grows up InGaN at the elevated temperature of 600 degrees C or more, since the melting point of InN is about 1000 degrees C is because it becomes only the sediment of the metal of Ga, and the metal of In. Therefore, when it was going to grow up InGaN, growth temperature had to be held at low temperature.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Even if the crystallinity of InGaN which grew under such conditions was very bad, for example, it performed photoluminescence measurement at the room temperature, most luminescence between bands is not seen, but luminescence from a deep level is [only being observed slightly and], and blue luminescence was not observed. And even if it was going to detect the peak of InGaN by the X diffraction, a peak was hardly detected, but the crystallinity of the actual condition was close to the amorphous-like crystal rather than the single crystal.

[0005] In order to realize blue luminescence devices, such as blue light emitting diode and blue laser diode, it is quality and realization of InGaN which has the outstanding crystallinity is desired strongly. Therefore, the place which this invention is made to solve this problem and is made into the purpose is quality, and offers InGaN excellent in crystallinity, and its growth method.

[0006]

[Means for Solving the Problem] by growing up InGaN not on sapphire but on GaN or GaAlN still like before in growing up by the MOCVD method, using nitrogen as carrier gas of material gas, by being able to grow up by the crystallinity excellent also in temperature higher than 600 degrees C, and moreover making it grow up, doping a specific element, we newly find out that the crystallinity and a property are markedly alike and improve, and came to make this invention

[0007] The growth method of this invention is the growth method of the indium-nitride gallium-compound semiconductor by the MOCVD method. as material gas Namely, the gas of the source of a gallium, The carrier gas of the aforementioned material gas is further used as nitrogen using the gas of the source of an indium, the gas of a nitrogen source, and the gas of the source of silicon or the gas of the source of germanium. at growth temperature higher than 600 degrees C It is characterized by growing up the indium-nitride gallium semiconductor expressed with general formula $\text{InXGa}_{1-X}\text{N}$ (however, $0 < X < 0.5$) which doped Si or germanium on the gallium-nitride layer.

[0008] In the growth method of this invention by the MOCVD method to material gas As a source of Ga, for example, trimethylgallium $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3:\text{TMG}]$, As triethylgallium $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{TEG}]$ and a nitrogen source, ammonia (NH_3), As a hydrazine (N_2H_4) and a source of an indium, trimethylindium $[\text{In}(\text{CH}_3)_3:\text{TMI}]$, Germane (GeH_4) etc. can be preferably used as a silane (SiH_4) and a source of germanium as triethylindium $[\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3:\text{TEI}]$ and a source of silicon.

[0009] Furthermore, it can suppress InN in InGaN decomposing and going away out of a crystal lattice also at growth temperature higher than 600 degrees C, by using nitrogen as carrier gas of the aforementioned material gas.

[0010] The mole ratio of the indium of the gas of the source of an indium in the material gas supplied during growth is preferably adjusted to 1.0 or more still more preferably 0.1 or more to a gallium 1. When there are few mole ratios of an indium than 0.1, it is in the inclination to be hard to obtain the mixed crystal of InGaN, and for crystallinity to become bad. Because, decomposition of InN generates the growth method of this invention somewhat in order to grow up InGaN at temperature higher than 600 degrees C. Therefore, since InN stops being able to enter easily during a GaN crystal, InN can be put in during the crystal of GaN by supplying many indiums rather than a part for the decomposition preferably. Therefore, the mole ratio of an indium can obtain $\text{InXGa}_{1-X}\text{N}$ which makes X value less than 0.5, when it is more desirable to make [many / that it grows up at an elevated temperature / so] it, for example, a gallium supplies an indium about 10 to 50 times at the growth temperature around 900 degrees C.

[0011] Growth temperature is preferably adjusted to the range of 700 degrees C or more and 900 degrees C or less that what is necessary is just temperature higher than 600 degrees C. Since the crystal of GaN cannot grow easily that it is 600 degrees C or less, though the crystal of InGaN can make it hard to be able to carry out, it is set to bad crystalline InGaN like before. Moreover, since it becomes it easy to decompose InN to be temperature higher than 900 degrees C, it is in the inclination for InGaN to tend to turn into GaN.

[0012] The mole ratio of the indium gas to supply and growth temperature can be suitably changed in the range of the X

value $0 < X < 0.5$ of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ made into the purpose. For example, what is necessary is to make it grow up at the low temperature around 650 degrees C, or just to make [many] the mol ratio of In in material gas, if it is going to make [many] In. What is necessary is just to make it grow up at the elevated temperature around 900 degrees C, if it is going to make [many] Ga. However, it was very difficult to grow up $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ which makes X value 0.5 or more at temperature higher than 600 degrees C, and when $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ which makes X value 0.5 or more was used for luminescence devices, such as light emitting diode, the luminescence wavelength was in the yellow field, and since it was not blue and the thing which can be used as ultraviolet, X value made less than 0.5 the reason for limitation.

[0013]

[Function] Drawing 2 is supplied Si and drawing showing the relation of the photoluminescence intensity of the obtained Si doped InGaN in the growth method of this invention. This as carrier gas In order to supply 2×10^{-6} mol a part for /and TMI by part for 20×10^{-6} mol/, to supply [nitrogen] NH_3 for TMG by part for 4l./as 2l. a part for /and material gas and to dope Si further, Change the amount of supply of silane gas and $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ which doped Si on the GaN layer is grown up. 10mW helium-Cd laser is irradiated after growth at the obtained Si doped $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ layer, and the photoluminescence intensity in the 450nm is measured. In addition, the relative intensity at the time of setting to 1 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ layer photoluminescence intensity which does not dope Si formed on the GaN layer shows this drawing. The spectrum of the photoluminescence of $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ which does not dope this Si is shown in drawing 4. The spectrum of the photoluminescence of $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ which doped Si of this invention is independently indicated to be this to drawing 5.

[0014] The photoluminescence intensity of InGaN increases by leaps and bounds as are shown in drawing 2 and Si is doped. By adjusting the mole ratio of the silicon in material gas to the range of 1×10^{-5} –0.05 to a gallium 1, as compared with what does not dope Si, the intensity amounts to 5 or more times, and improves by no less than 60 to 70 times at the maximum.

[0015] Drawing 3 is also drawing showing the relation of the photoluminescence intensity of obtained germanium doped $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ with supplied germanium similarly. This for nitrogen TMG as 2l. a part for /and material gas as carrier gas A part for 2×10^{-6} mol/, Are supplied TMI by part for 20×10^{-6} mol/, and NH_3 is supplied on these conditions like 4l. a part for /and beyond. In order to dope germanium furthermore, change the amount of supply of germane gas, and $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ which doped germanium on the GaN layer is grown up. The photoluminescence intensity in obtained germanium doped $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ layer 450nm is measured after growth. In addition, the relative intensity at the time of setting to 1 $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ layer photoluminescence intensity which was formed on the GaN layer and which nothing dopes also shows this drawing.

[0016] By [which dope germanium] being alike, therefore the photoluminescence intensity of InGaN increasing by leaps and bounds, and adjusting the mole ratio of the germanium in material gas to 1×10^{-4} –0.5 to a gallium 1 shows the intensity amounting to 5 or more times as compared with what does not dope Si, and improving by 60 to 70 times similarly at the maximum like [drawing 3] drawing 2.

[0017] By growing up InGaN as mentioned above, germanium can be doped in InGaN in Si or 3×10^{22} – 10^{16} /cm³. From the result of a photoluminescence, the optimum value is 10^{18} – 10^{20} /cm³.

[0018] The growth method of this invention can obtain quality InGaN by supplying many indiums in material gas, even if it can suppress decomposition of InGaN and InN decomposes somewhat in growth temperature higher than 600 degrees C by using the carrier gas of material gas as nitrogen.

[0019] Furthermore, although the InGaN layer was grown up on silicon on sapphire in the former, for a certain reason, about 15% or more of lattice constant irregularity is considered that the crystallinity of the obtained crystal becomes bad by sapphire and InGaN. On the other hand, in this invention, since the lattice constant non-irregularity can be made small with 5% or less by making it grow up on GaN or a GaAlN layer, InGaN excellent in crystallinity can be formed. Although drawing 4 is InGaN which grew on the GaN layer, it is expressed notably, and although the spectrum of the photoluminescence of InGaN has not been measured at all, since crystallinity is improving clearly, in this invention, the luminescence peak has appeared in the 450nm blue field at the conventional method. Moreover, in the growth method of this invention, a part of this Ga of GaN may be replaced with aluminum, and it is technical within the limits.

[0020] As compared with what is not doped, photoluminescence intensity can be increased by leaps and bounds with five to 70 times by doping Si and germanium further again. This shows notably that crystallinity and quality are improving further according to the effect of Si and germanium. drawing 5 is drawing showing it, and it turns out that a spectrum is measured in 1/50 of the range of drawing 4, it is markedly alike, and luminescence intensity is increasing

[0021]

[Example] Hereafter, the growth method of this invention is explained in full detail in the example based on a drawing.

Drawing 1 is the outline cross section showing the composition of the principal part of the MOCVD system used for the growth method of this invention, and shows the structure of the reaction section, and the gas schematic diagram which leads to the reaction section. The reaction container by which 1 was connected with a vacuum pump and the exhaust, the susceptor in which 2 lays a substrate, 4 rotates [the heater at which 3 heats a susceptor, and] a susceptor, and the control axis which carries out vertical movement, the quartz nozzle to which 5 supplies material gas aslant or horizontally toward a substrate, and 6 by supplying inert gas perpendicularly toward a substrate A conical quartz tube with the operation which material gas is pressed to a substrate side and contacts material gas to a substrate, and 7 are substrates. The organometallic compound sources, such as TMG and TMI, are evaporated by the bubbling gas of a minute amount, and are supplied in a reaction container with doping gas, such as a silane and germane, by the carrier gas which is main gas.

[0022] [Example 1] The silicon on sapphire 7 often washed first is set to a susceptor 2, and the inside of a reaction container is enough replaced from hydrogen.

[0023] Next, passing hydrogen from the quartz nozzle 5, at a heater 3, temperature is raised to 1050 degrees C, and is held for 20 minutes, and silicon on sapphire 7 is cleaned.

[0024] Then, lowering temperature to 510 degrees C and passing hydrogen by part for 2l./as a part for ammonia (NH_3) 4 l./, and carrier gas from the quartz nozzle 5, TMG is 27×10^{-6} mol/Shunted, it holds for 1 minute, and about 200Å grows a GaN buffer layer. In the meantime, from the conical quartz tube 7, pouring 10l. a part for /and nitrogen for hydrogen is continued by part for 10l./, and a susceptor 2 is rotated slowly.

[0025] Only TMG is stopped after buffer-layer growth and temperature is raised to 1030 degrees C. If temperature

becomes 1030 degrees C, similarly will pass TMG by part for 54xten – six–mol/by making hydrogen into carrier gas, it will be made to grow up for 30 minutes, and 2 micrometers of GaN layers will be grown up.

[0026] An Si dope InGa_N layer is grown up for 60 minutes, pouring 20x10 –six–mol a part for /and silane gas by part for 2x10 –nine–mol/, and pouring [make temperature into 800 degrees C after GaN layer growth, change carrier gas to nitrogen, / 2l. a part for /and TMG / 2x10 –six mol a part for /and TMI] nitrogen for ammonia by part for 4l./. In addition, the gas supplied from the conical quartz tube 7 is also used only as nitrogen, and passing it by part for 20l./in the meantime is continued.

[0027] When the X-ray rocking curve of the InGa_N layer obtained as mentioned above was taken, it had the peak at the place which shows composition of In_{0.25}Ga_{0.75}N, and the half-value width was 6 minutes. While the value of these 6 minutes is reported conventionally, it is the minimum value and the crystallinity of InGa_N by the method of this invention shows that it excels very much. Moreover, when Si in InGa_N was measured by SIMS, it was 2x10¹⁹–/cm³.

[0028] Are passed TMG by part for 2x10 –six–mol/after [example 2] GaN layer growth, and 20x10 –six–mol a part for /and germane gas are passed for TMI by part for 2x10 –eight–mol/, and also the germanium dope InGa_N layer was grown up like the example 1.

[0029] When helium–Cd laser was irradiated at the obtained InGa_N layer and the photoluminescence was measured, it had the luminescence peak in 450nm, and it had the peak at the place which shows composition of In_{0.25}Ga_{0.75}N when an X-ray rocking curve is measured, and, similarly the half-value width was 6 minutes. Moreover, germanium concentration in InGa_N was about 1x10¹⁹–/cm³.

[0030] After [example 3] GaN layer growth, TMI is passed by part for 2x10 –seven–mol/, and also the Si dope InGa_N layer was grown up like the example 1.

[0031] When the X-ray rocking curve of the obtained InGa_N layer was measured, it had the peak at the place which shows composition of In_{0.08}Ga_{0.92}N, and the half-value width was 6 minutes. Moreover, when helium–Cd laser was irradiated and the photoluminescence was measured, luminescence between bands of purple InGa_N strong against 390nm was seen.

[0032] Only TMG is stopped after buffer-layer growth of the [example 4] example 1, and temperature is raised to 1030 degrees C. If temperature becomes 1030 degrees C, similarly, by making hydrogen into carrier gas, will pass TMG by part for 54xten – six–mol/, will pass TMA by part for 6x10 –six–mol/, and make it grow up for 30 minutes, and 2–micrometer Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer is grown up, and also the Si dope InGa_N layer was grown up on the Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer like the example 1. Consequently, the X-ray rocking curve of the obtained InGa_N layer had the peak at the place which similarly shows composition of In_{0.25}Ga_{0.75}N, and the half-value width was 6 minutes. Moreover, Si concentration was also the same as that of 2x10¹⁹–/cm³.

[0033]
[Effect of the Invention] According to the growth method of this invention, by the former, the crystallinity and quality can be further raised by being able to grow up the single crystal of the impossible InGa_N layer, and doping Si and germanium and growing up them. Therefore, since practical InGa_N is obtained by this invention, the semiconductor material by which a laminating is carried out to the blue luminescence device developed in the future is made to terrorism structure to double, blue laser diode becomes realizable, and the utility value on the industry is large.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline cross section showing the composition of the principal part of the MOCVD system used for one example of the growth method of this invention.

[Drawing 2] Drawing showing the relation of supplied Si and the photoluminescence intensity of the obtained Si dope InGaN by the growth method of this invention.

[Drawing 3] Drawing showing the relation of supplied germanium and the photoluminescence intensity of the obtained germanium dope InGaN by the growth method of this invention.

[Drawing 4] Drawing showing the spectrum by photoluminescence measurement of InGaN obtained at the process of one example of this invention.

[Drawing 5] Drawing showing the spectrum by photoluminescence measurement of InGaN by one example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Reaction container 2 Susceptor
3 Heater 4 Control axis
5 Quartz nozzle 6 Conical quartz tube
7 Substrate

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

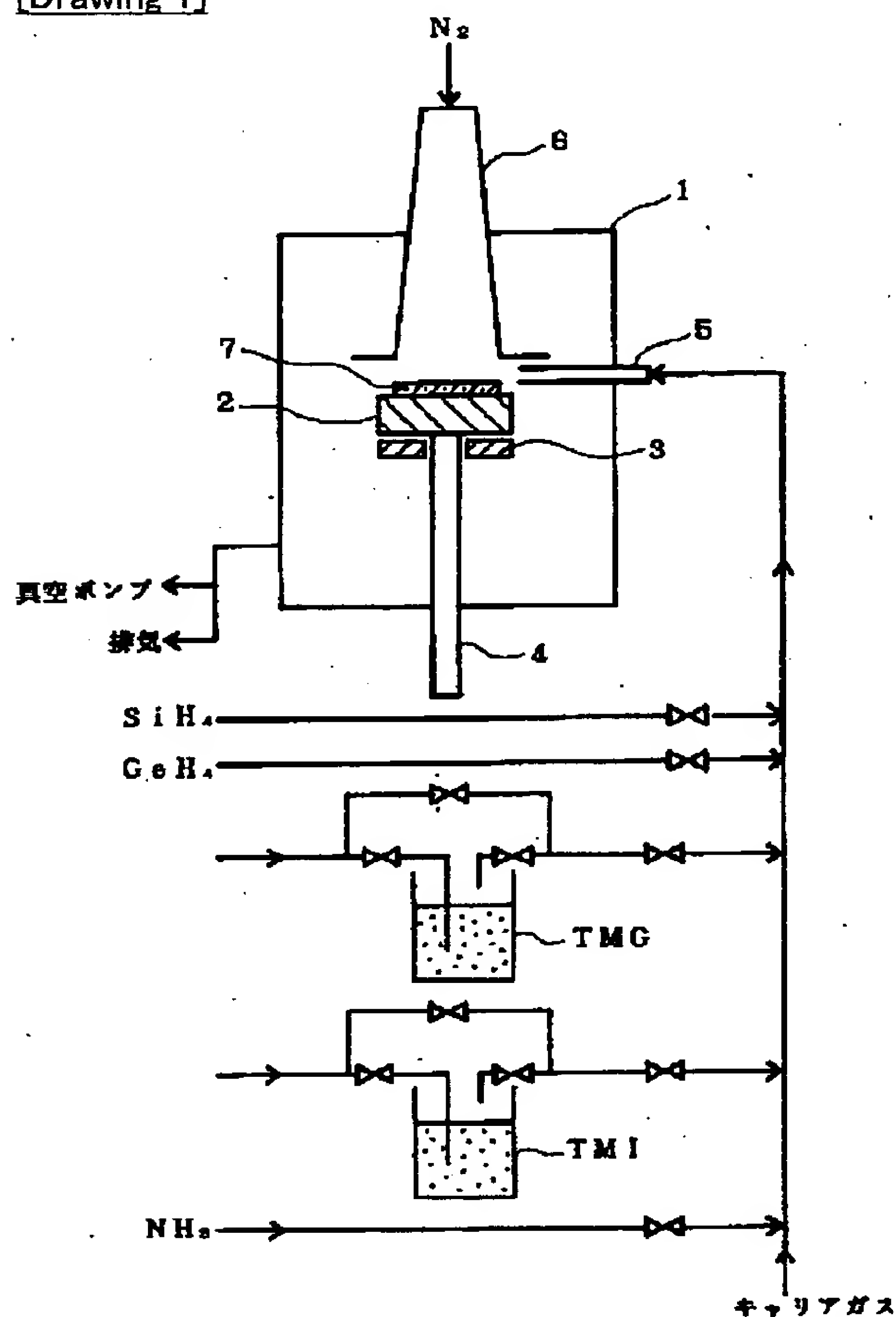
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

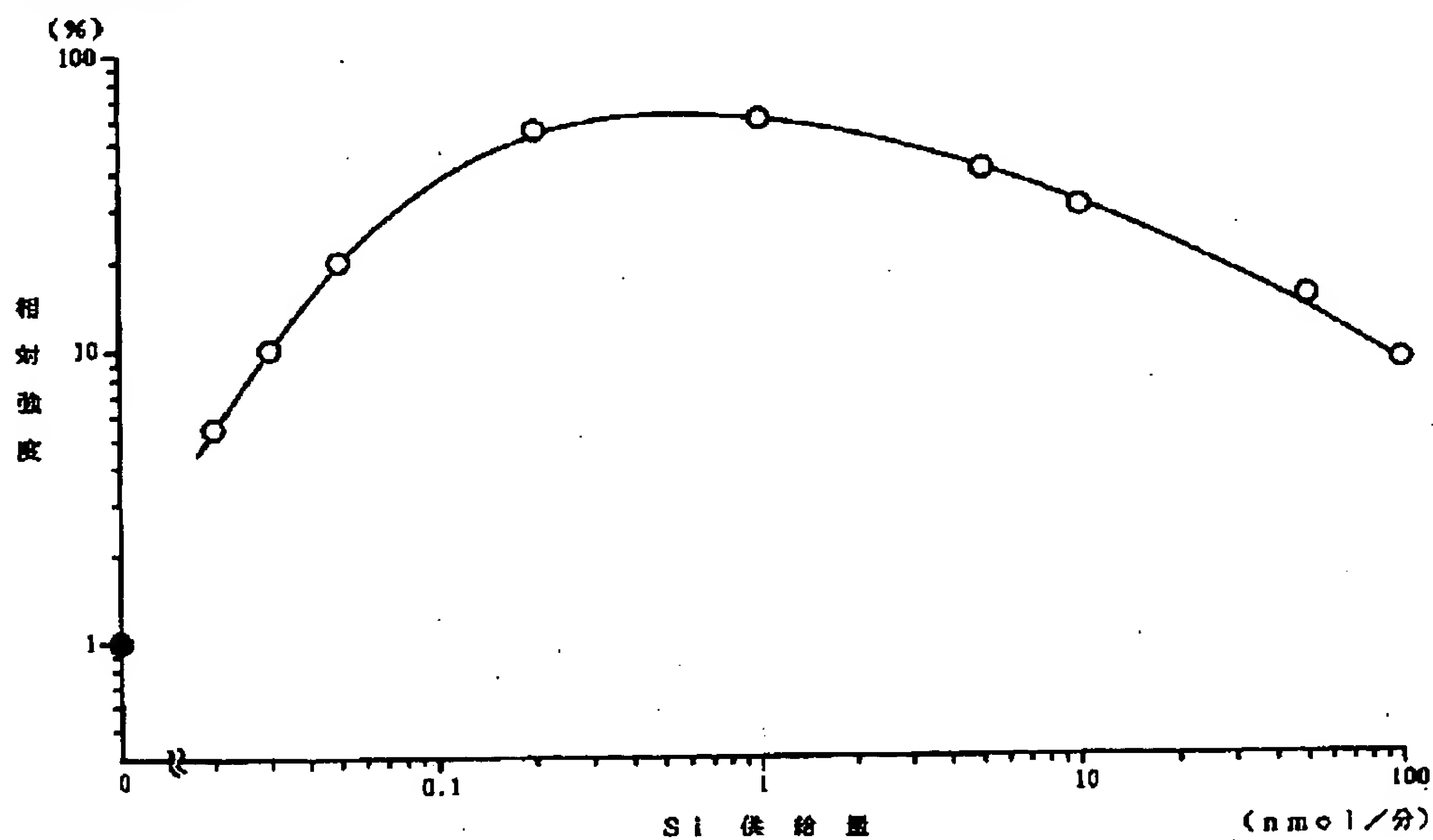
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

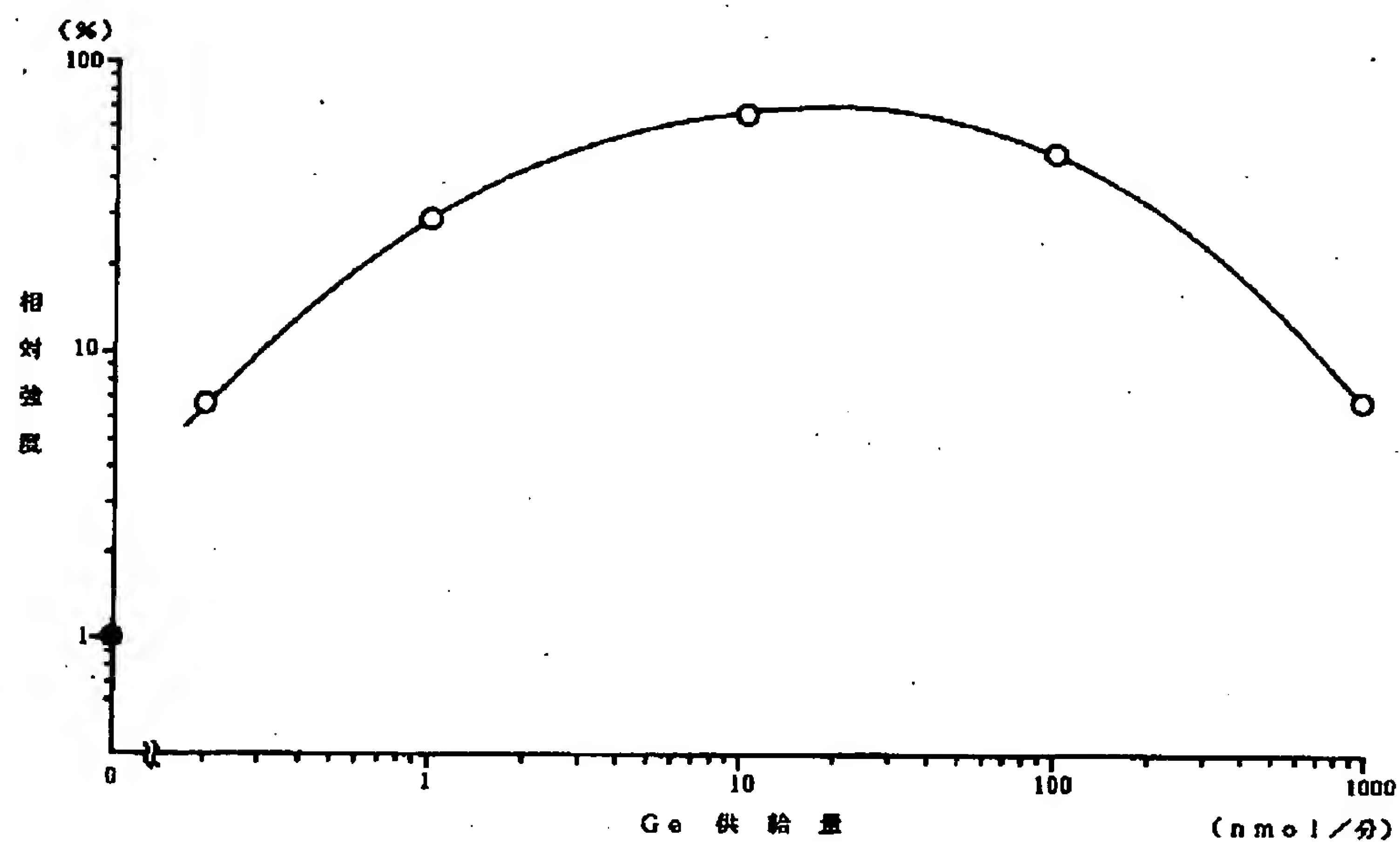
[Drawing 1]



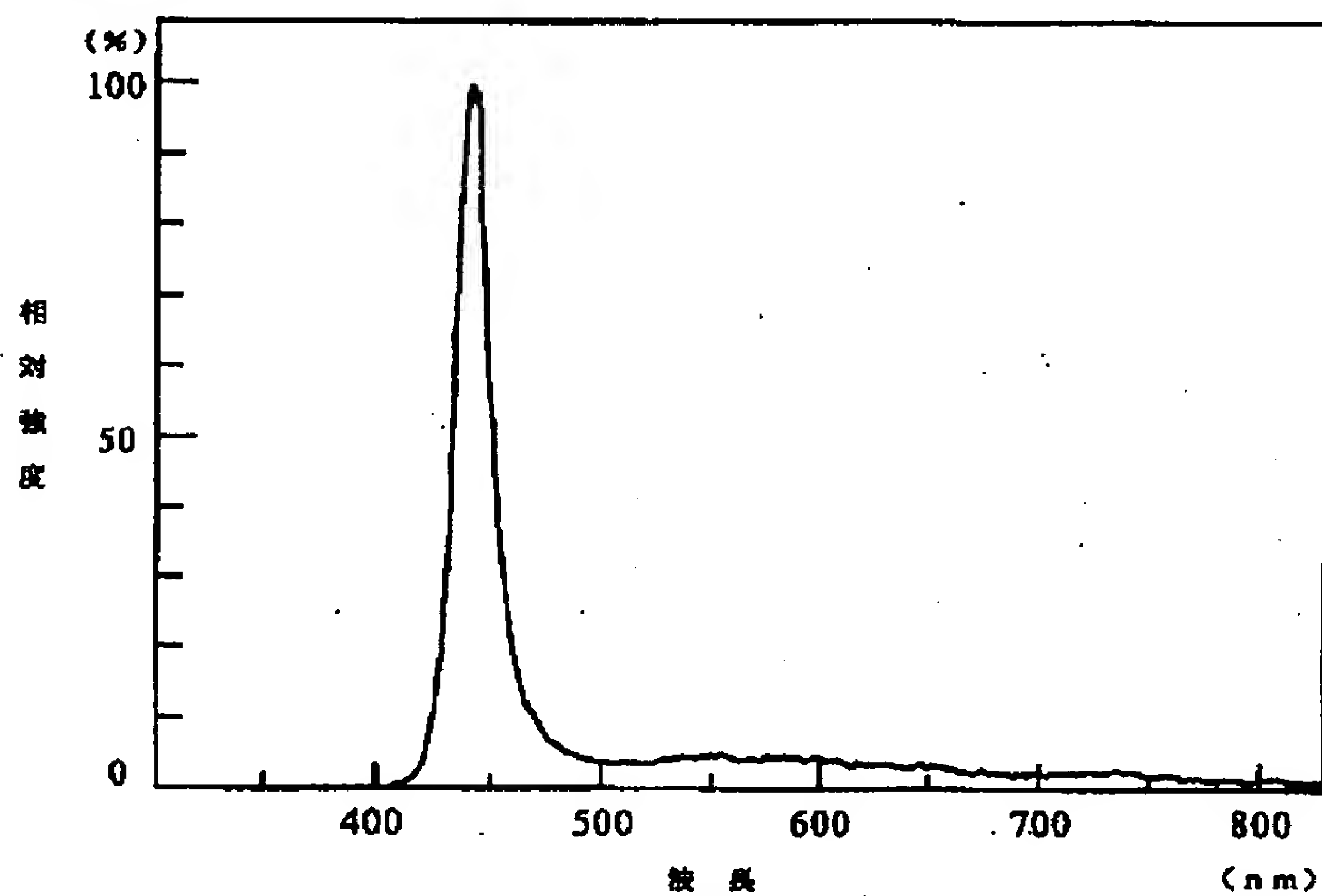
[Drawing 2]



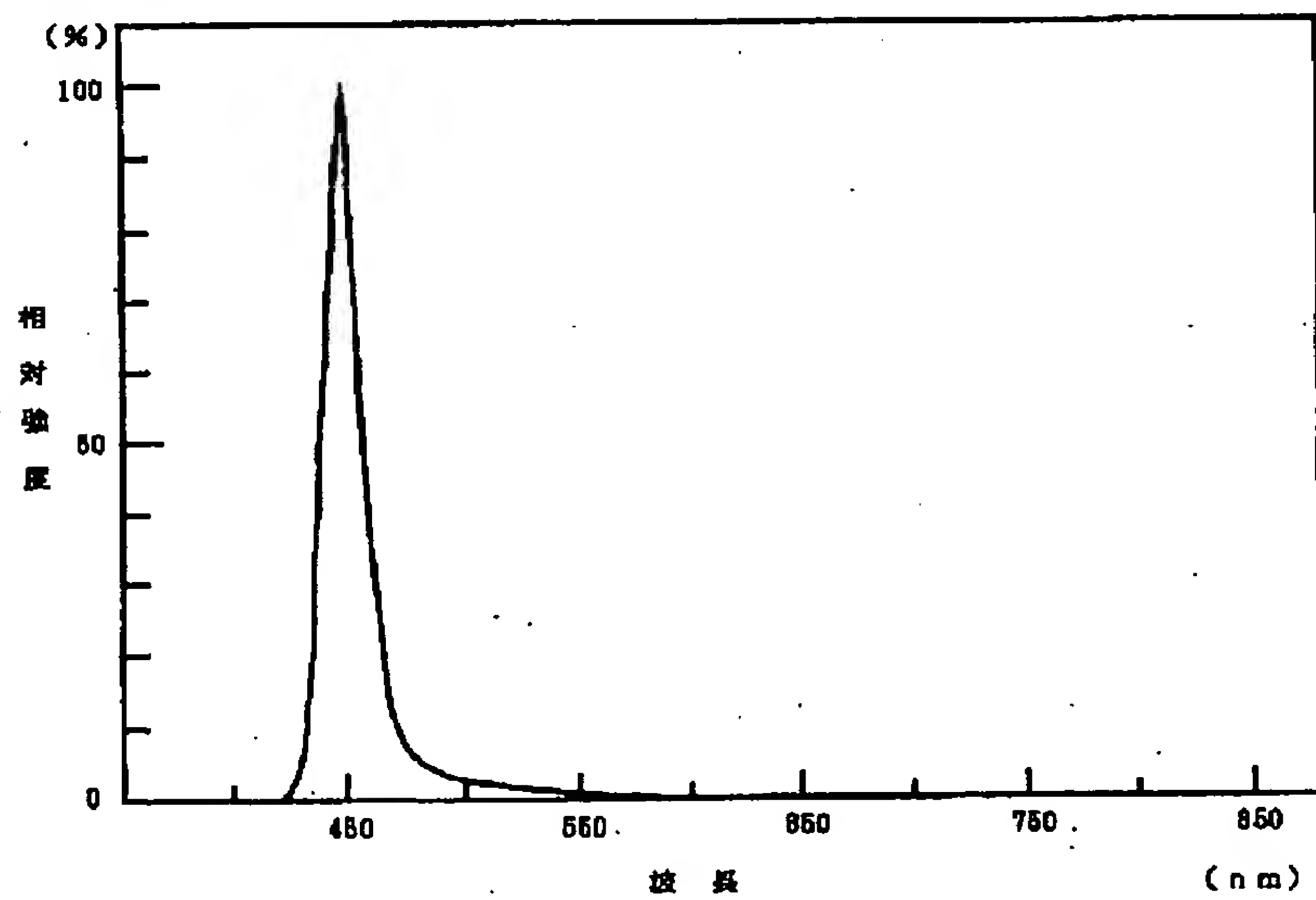
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-196755

(43) 公開日 平成6年(1994)7月15日

(51) Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
H 0 1 L 33/00 A 7376-4 M
21/205

審査請求 未請求 請求項の数6 (全7頁)

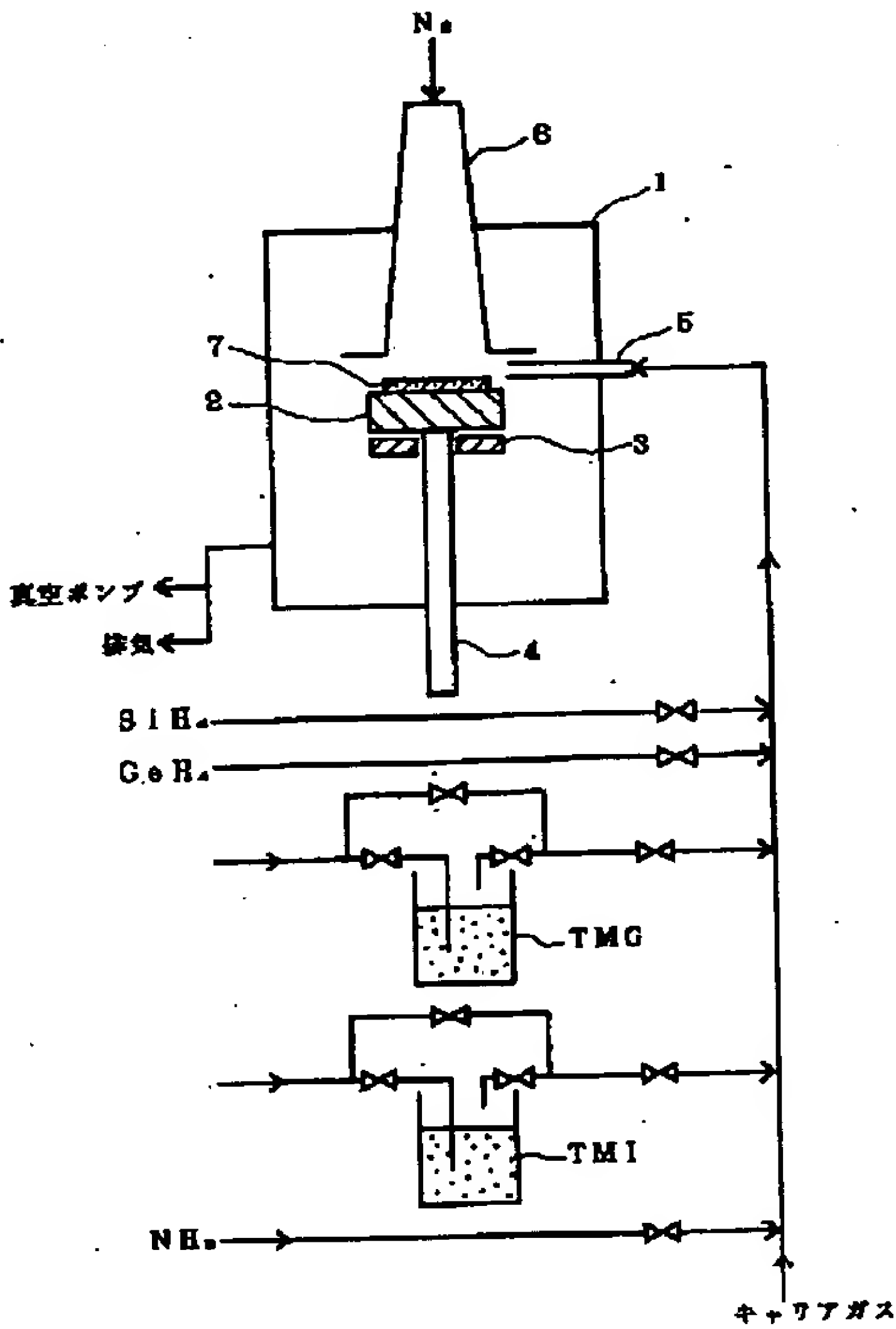
(21) 出願番号	特願平5-106554	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成5年(1993)5月7日	(72) 発明者	中村 修二 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-200531	(72) 発明者	向井 孝志 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)7月3日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平4-321183		
(32) 優先日	平4(1992)11月4日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 窒化インジウムガリウム半導体およびその成長方法

(57) 【要約】

【目的】 高品質で結晶性に優れた窒化インジウムガリウム半導体、およびその成長方法を提供する。

【構成】 原料ガスとしてガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスと、ケイ素源のガスまたはゲルマニウム源のガスとを用い、さらに前記原料ガスのキャリアガスを窒素として、600℃より高い成長温度で、窒化ガリウムまたは窒化ガリウムアルミニウムの上に、SiまたはGeをドーブした一般式 $In_xGa_{1-x}N$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体に Si または Ge がドーピングされていることを特徴とする窒化インジウムガリウム半導体。

【請求項 2】 有機金属気相成長法による窒化インジウムガリウム化合物半導体の成長方法であって、原料ガスとしてガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスと、ケイ素源のガスまたはゲルマニウム源のガスとを用い、さらに前記原料ガスのキャリアガスを窒素として、 600°C より高い成長温度で、窒化ガリウム層の上に、 Si または Ge をドーピングした一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させることを特徴とする窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項 3】 前記原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を 0.1 以上に調整することを特徴とする請求項 2 に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項 4】 前記原料ガス中のケイ素のガリウムに対するモル比を $1 \times 10^{-5} \sim 0.05$ に調整することを特徴とする請求項 2 に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項 5】 前記原料ガス中のゲルマニウムのガリウムに対するモル比を $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ に調整することを特徴とする請求項 2 に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項 6】 前記窒化ガリウム層はそのガリウムの一部をアルミニウムで置換した窒化ガリウムアルミニウム層であることを特徴とする請求項 2 に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される窒化インジウムガリウム半導体およびその成長方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGa N)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されており、その中でも InGa N はバンドギャップが $2\text{ eV} \sim 3.4\text{ eV}$ までであるため非常に有望視されている。

【0003】 従来、有機金属気相成長法 (以下 MOCVD 法という。) により InGa N を成長させる場合、成長温度 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の低温で、サファイア基板上に成長されていた。なぜなら、 InN の融点はおおよそ 500°C 、 GaN の融点はおおよそ 1000°C であるため、 600°C 以上の高温で InGa N を成長させると、 In

GaN 中の InN の分解圧がおおよそ 10 気圧以上となり、 InGa N がほとんど分解してしまい、形成されるものは Ga のメタルと In のメタルの堆積物のみになってしまうからである。従って、 InGa N を成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような条件の下で成長された InGa N の結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネッセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、X線回折で InGa N のピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

【0005】 青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスを実現するためには、高品質で、かつ優れた結晶性を有する InGa N の実現が強く望まれている。よって、本発明はこの問題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、高品質で結晶性に優れた InGa N、およびその成長方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 我々は InGa N を MOCVD 法で成長するにあたり、原料ガスのキャリアガスとして窒素を用い、さらに従来のようにサファイアの上でなく GaN または GaAlN の上に成長させることにより、 600°C より高い温度でも、優れた結晶性で成長でき、しかも、特定の元素をドーピングしながら成長させることにより、その結晶性、特性が格段に向上することを新たに見だし本発明をなすに至った。

【0007】 即ち、本発明の成長方法は、MOCVD 法による窒化インジウムガリウム化合物半導体の成長方法であって、原料ガスとしてガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスと、ケイ素源のガスまたはゲルマニウム源のガスとを用い、さらに前記原料ガスのキャリアガスを窒素として、 600°C より高い成長温度で、窒化ガリウム層の上に、 Si または Ge をドーピングした一般式 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し x は $0 < x < 0.5$) で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させることを特徴とする。

【0008】 MOCVD 法による本発明の成長方法において、原料ガスには、例えば Ga 源としてトリメチルガリウム $\{\text{Ga}(\text{CH}_3)_3: \text{TMG}\}$ 、トリエチルガリウム $\{\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3: \text{TEG}\}$ 、窒素源としてアンモニア (NH_3)、ヒドラジン (N_2H_4)、インジウム源としてトリメチルインジウム $\{\text{In}(\text{CH}_3)_3: \text{TM I}\}$ 、トリエチルインジウム $\{\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3: \text{TE I}\}$ 、ケイ素源としてシラン (SiH_4)、ゲルマニウ

ム源としてゲルマン (GeH_4) 等を好ましく用いることができる。

【0009】さらに、前記原料ガスのキャリアガスとして窒素を使用することにより、 600°C より高い成長温度でも、 InGaN 中の InN が分解して結晶格子中から出ていくのを抑制することができる。

【0010】成長中に供給する原料ガス中のインジウム源のガスのインジウムのモル比は、ガリウム1に対し、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは1.0以上に調整する。インジウムのモル比が0.1より少ないと、 InGaN の混晶が得にくく、また結晶性が悪くなる傾向にある。なぜなら、本発明の成長方法は 600°C より高い温度で InGaN を成長させるため、多少なりとも InN の分解が発生する。従って InN が GaN 結晶中に入りにくくなるため、好ましくその分解分よりもインジウムを多く供給することによって、 InN を GaN の結晶中に入れることができる。従って、インジウムのモル比は高温で成長するほど多くする方が好ましく、例えば、 900°C 前後の成長温度では、インジウムをガリウムの10～50倍程度供給することにより、 X 値を0.5未満とする $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を得ることができる。

【0011】成長温度は 600°C より高い温度であればよく、好ましくは 700°C 以上、 900°C 以下の範囲に調整する。 600°C 以下であると、 GaN の結晶が成長しにくい、 InGaN の結晶ができにくく、できたとしても従来のように結晶性の悪い InGaN となる。また、 900°C より高い温度であると InN が分解しやすくなるため、 InGaN が GaN になりやすい傾向にある。

【0012】供給するインジウムガスのモル比、成長温度は目的とする $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の X 値 $0 < X < 0.5$ の範囲において、適宜変更できる。例えば In を多くしようとすれば 650°C 前後の低温で成長させるか、または原料ガス中の In のモル比を多くすればよい。 Ga を多くしようとするならば 900°C 前後の高温で成長させればよい。しかしながら、 600°C より高い温度で X 値を0.5以上とする $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を成長させることは非常に困難であり、また X 値を0.5以上とする $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を発光ダイオード等の発光デバイスに使用した場合、その発光波長は黄色の領域にあり、青色、紫外として使用し得るものではないため、 X 値は0.5未満を限定理由とした。

【0013】

【作用】図2は、本発明の成長方法において、供給した Si と、得られた Si ドープ InGaN のフォトルミネッセンス強度の関係を示す図である。これは、キャリアガスとして窒素を2リットル/分、原料ガスとして TMG を 2×10^{-6} モル/分、 TMI を 20×10^{-6} モル/分、 NH_3 を4リットル/分で供給し、さらに Si をドープするため、シランガスの供給量を変えて、 GaN 層

上に Si をドープした $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ を成長させ、成長後、得られた Si ドープ $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層に、 10mW の He-Cd レーザーを照射し、その 450nm におけるフォトルミネッセンス強度を測定したものである。なお、この図は、 GaN 層上に形成した Si をドープしない $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層のフォトルミネッセンス強度を1とした場合の相対強度で示している。この Si をドープしない $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ のフォトルミネッセンスのスペクトルを図4に示す。これとは別に、本発明の Si をドープした $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ のフォトルミネッセンスのスペクトルを図5に示す。

【0014】図2に示すように、 Si をドープするに従って InGaN のフォトルミネッセンス強度が飛躍的に増大する。原料ガス中のケイ素のモル比をガリウム1に対し、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.05$ の範囲に調整することにより、その強度は Si をドープしないものに比較して、5倍以上に達し、最大では60～70倍にも向上する。

【0015】図3も同じく、供給した Ge と、得られた Ge ドープ $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ のフォトルミネッセンス強度の関係を示す図である。これも、キャリアガスとして窒素を2リットル/分、原料ガスとして TMG を 2×10^{-6} モル/分、 TMI を 20×10^{-6} モル/分、 NH_3 を4リットル/分と先ほどと同条件で供給し、さらに Ge をドープするためゲルマンガスの供給量を変えて、 GaN 層上に Ge をドープした $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ を成長させ、成長後、得られた Ge ドープ $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層の 450nm におけるフォトルミネッセンス強度を測定したものである。なお、この図も、 GaN 層上に形成した何もドープしない $\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$ 層のフォトルミネッセンス強度を1とした場合の相対強度で示している。

【0016】図3も図2と同様に、 Ge をドープするに従って InGaN のフォトルミネッセンス強度が飛躍的に増大し、原料ガス中のゲルマニウムのモル比をガリウム1に対し、 $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ に調整することにより、その強度は Si をドープしないものに比較して、5倍以上に達し、最大では、同じく60～70倍にも向上することが分かる。

【0017】以上のようにして InGaN を成長させることにより、 InGaN 中に Si または Ge を $10^{16}/\text{cm}^3 \sim 10^{22}/\text{cm}^3$ でドープすることができる。フォトルミネッセンスの結果より、その最適値は $10^{18} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ である。

【0018】本発明の成長方法は、原料ガスのキャリアガスを窒素とすることにより、 600°C より高い成長温度において、 InGaN の分解を抑制することができ、また InN が多少分解しても、原料ガス中のインジウムを多く供給することにより高品質な InGaN を得ることができる。

【0019】さらに、従来ではサファイア基板の上に In

nGa₂N層を成長させていたが、サファイアとInGa₂Nとでは格子定数不整がおよそ15%以上もあるため、得られた結晶の結晶性が悪くなると考えられる。一方、本発明ではGa₂NまたはGaAlN層の上に成長させることにより、その格子定数不整を5%以下と小さくすることができるため、結晶性に優れたInGa₂Nを形成することができる。図4はGa₂N層の上に成長したInGa₂Nであるが、それを顕著に表しており、従来法では、InGa₂Nのフォトルミネッセンスのスペクトルは全く測定できなかったが、本発明では明らかに結晶性が向上しているために450nmの青色領域に発光ピークが現れている。また、本発明の成長方法において、このGa₂NのGaの一部をAlで置換してもよく、技術範囲内である。

【0020】さらにまた、Si、Geをドーピングすることにより、ドーピングしないものに比較して、フォトルミネッセンス強度を5~70倍と飛躍的に増大させることができる。これは、Si、Geの効果によりさらに結晶性、品質が向上していることを顕著に示すものである。図5はそれを示す図であり、図4の1/50のレンジでスペクトルを測定したものであり、格段に発光強度が増大していることが分かる。

【0021】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図1は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、シラン、ゲルマン等のドーピングガスと共にメインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。

【0022】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0023】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0024】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH₃)4リットル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分で流しながら、TMGを27×10⁻⁶モル/分流通して1分間保持してGa₂Nバッファ層を約200オングストローム成長す

る。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0025】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、Ga₂N層を2μm成長させる。

【0026】Ga₂N層成長後、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、シランガスを2×10⁻⁹モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、SiドーピングInGa₂N層を60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし、20リットル/分で流し続ける。

【0027】以上のようにして得られたInGa₂N層のX線ロックアップカーブを取ると、In_{0.25}Ga_{0.75}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は6分であった。この6分という値は従来報告されている中では最小値であり、本発明の方法によるInGa₂Nの結晶性が非常に優れていることを示している。また、SIMSにより、InGa₂N中のSiを測定したところ、2×10¹⁹/cm³であった。

【0028】【実施例2】Ga₂N層成長後、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、ゲルマンガスを2×10⁻⁸モル/分で流す他は実施例1と同様にして、GeドーピングInGa₂N層を成長させた。

【0029】得られたInGa₂N層にHe-Cdレーザーを照射してそのフォトルミネッセンスを測定すると、450nmに発光ピークを有しており、X線ロックアップカーブを測定すると、In_{0.25}Ga_{0.75}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は同じく6分であった。また、InGa₂N中のGe濃度はおよそ1×10¹⁹/cm³であった。

【0030】【実施例3】Ga₂N層成長後、TMIを2×10⁻⁷モル/分で流す他は実施例1と同様にして、SiドーピングInGa₂N層を成長させた。

【0031】得られたInGa₂N層のX線ロックアップカーブを測定すると、In_{0.08}Ga_{0.92}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は6分であった。またHe-Cdレーザーを照射してそのフォトルミネッセンスを測定すると、390nmに強い紫色のInGa₂Nのバンド間発光が見られた。

【0032】【実施例4】実施例1のバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分、TMAを6×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2μm成長させる他は実施例1と同様に

してGa0.9Al0.1N層の上にSiドープInGa_{0.5}N層を成長させた。その結果、得られたInGa_{0.5}N層のX線ロックアップカーブは、同じくIn0.25Ga0.75Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は6分であった。またSi濃度も $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ と同一であった。

【0033】

【発明の効果】本発明の成長方法によると、従来では不可能であったInGa_{0.5}N層の単結晶を成長させることができ、またSi、Geをドープして成長させることにより、その結晶性、品質をさらに向上させることができる。従って本発明により実用的なInGa_{0.5}Nが得られるため、将来開発される青色発光デバイスに積層される半導体材料をダブルヘテロ構造にでき、青色レーザーダイオードが実現可能となり、その産業上の利用価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の成長方法の一実施例に使用したMO

CVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

【図2】 本発明の成長方法による、供給したSiと、得られたSiドープInGa_{0.5}Nのフォトルミネッセンス強度の関係を示す図。

【図3】 本発明の成長方法による、供給したGeと、得られたGeドープInGa_{0.5}Nのフォトルミネッセンス強度の関係を示す図。

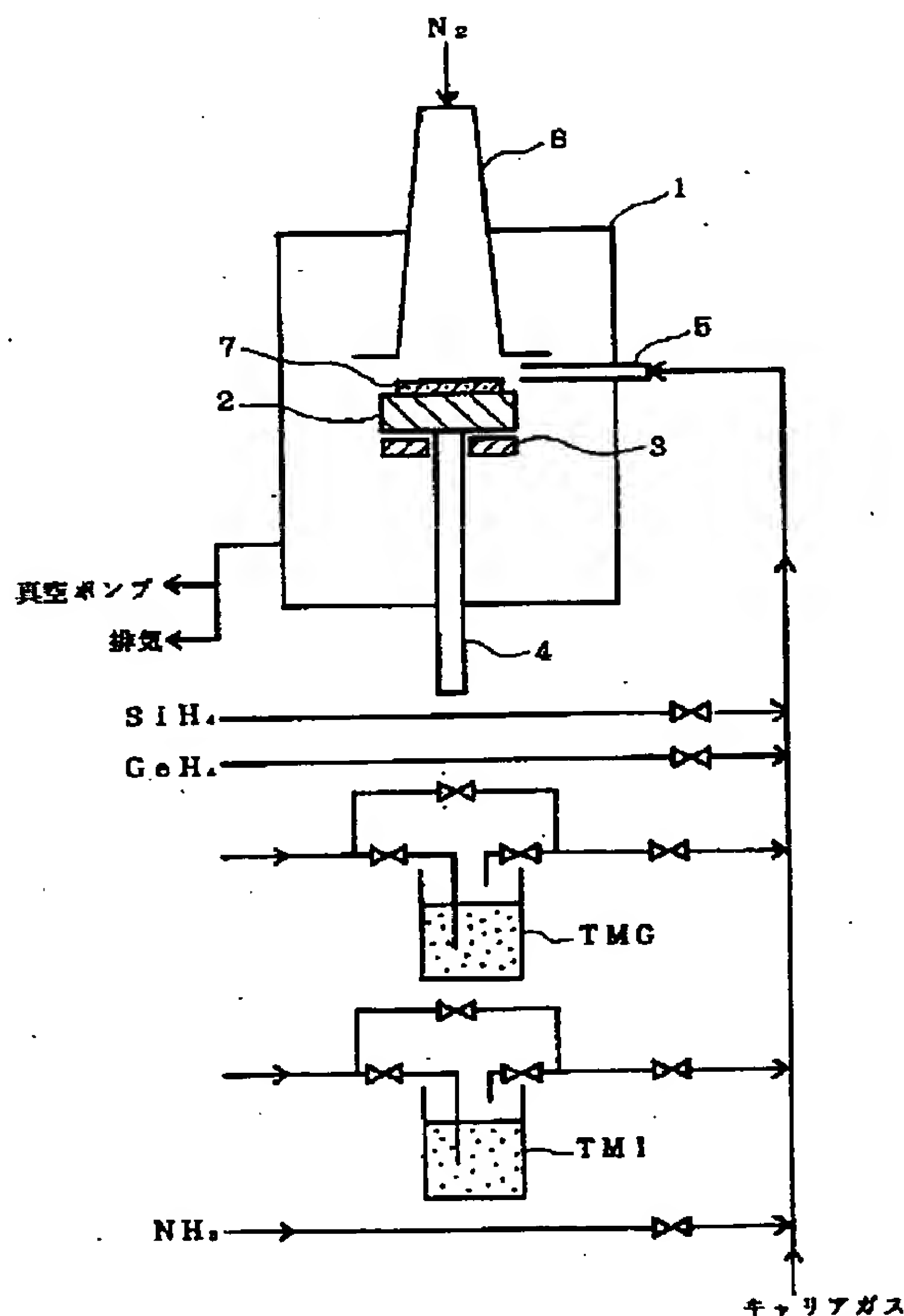
【図4】 本発明の一実施例の工程で得られるInGa_{0.5}Nのフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

【図5】 本発明の一実施例によるInGa_{0.5}Nのフォトルミネッセンス測定によるスペクトルを示す図。

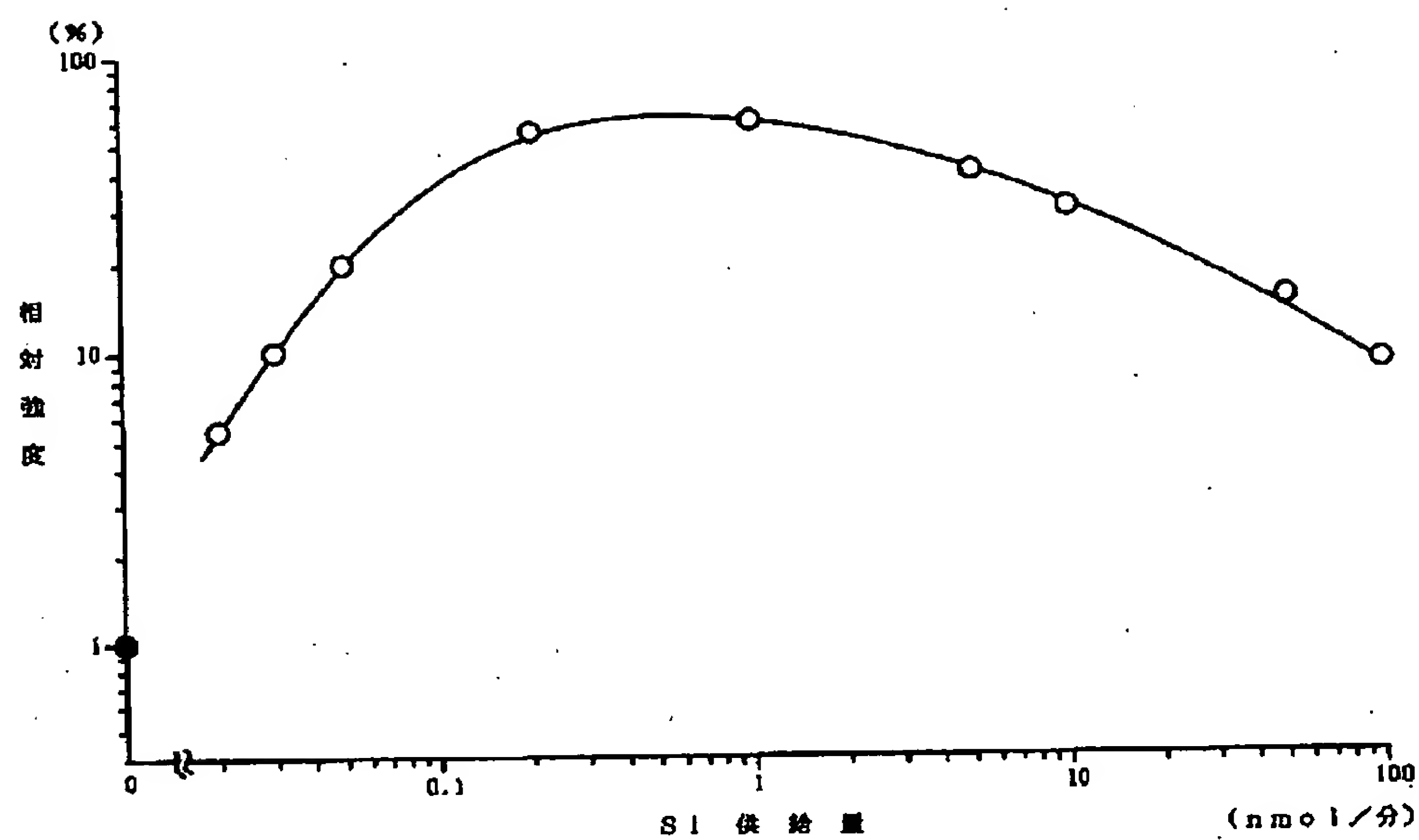
【符号の説明】

- | | |
|-------------|--------------|
| 1.....反応容器 | 2.....サセプター |
| 3.....ヒーター | 4.....制御軸 |
| 5.....石英ノズル | 6.....コニカル石英 |
| チューブ | |
| 7.....基板 | |

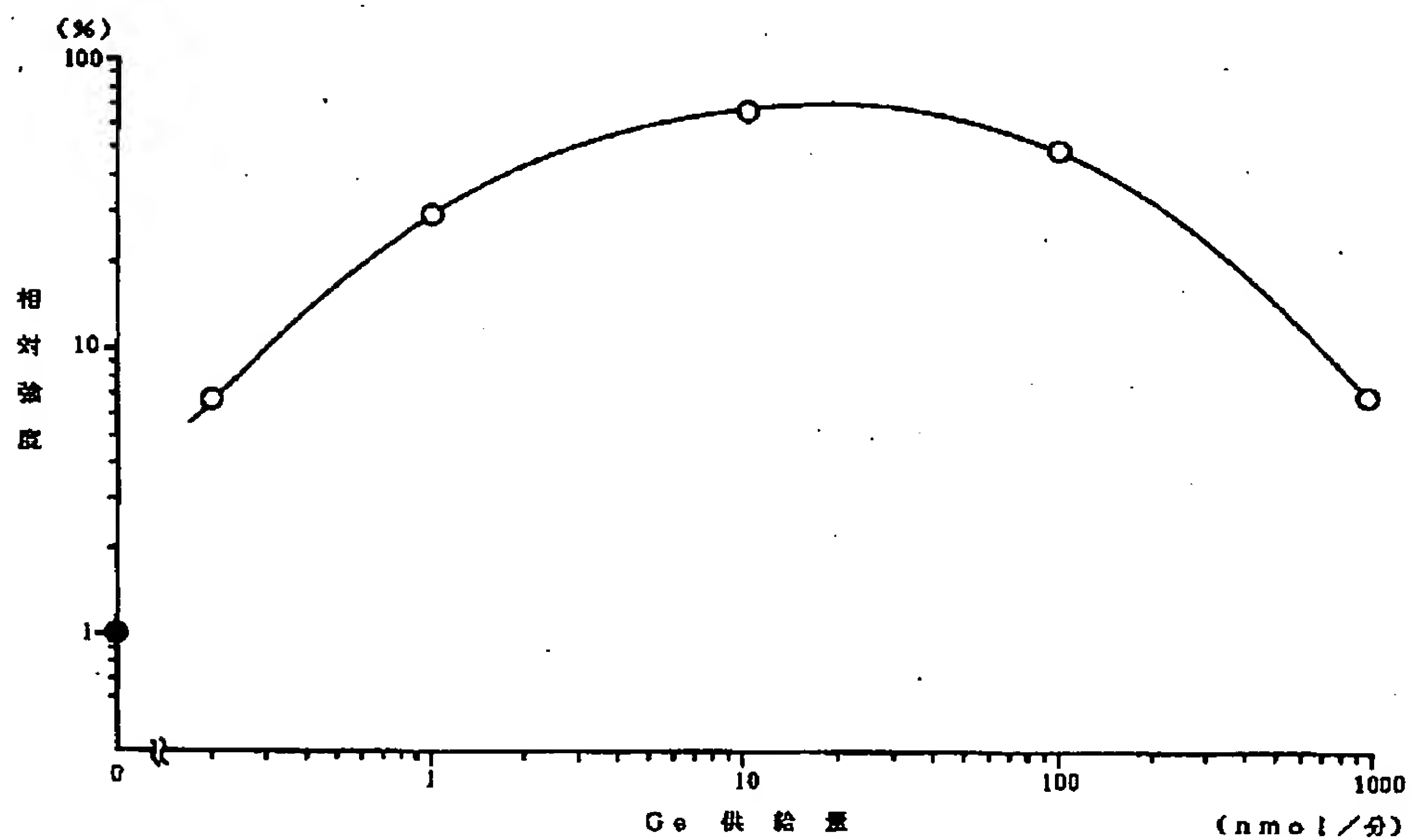
【図1】



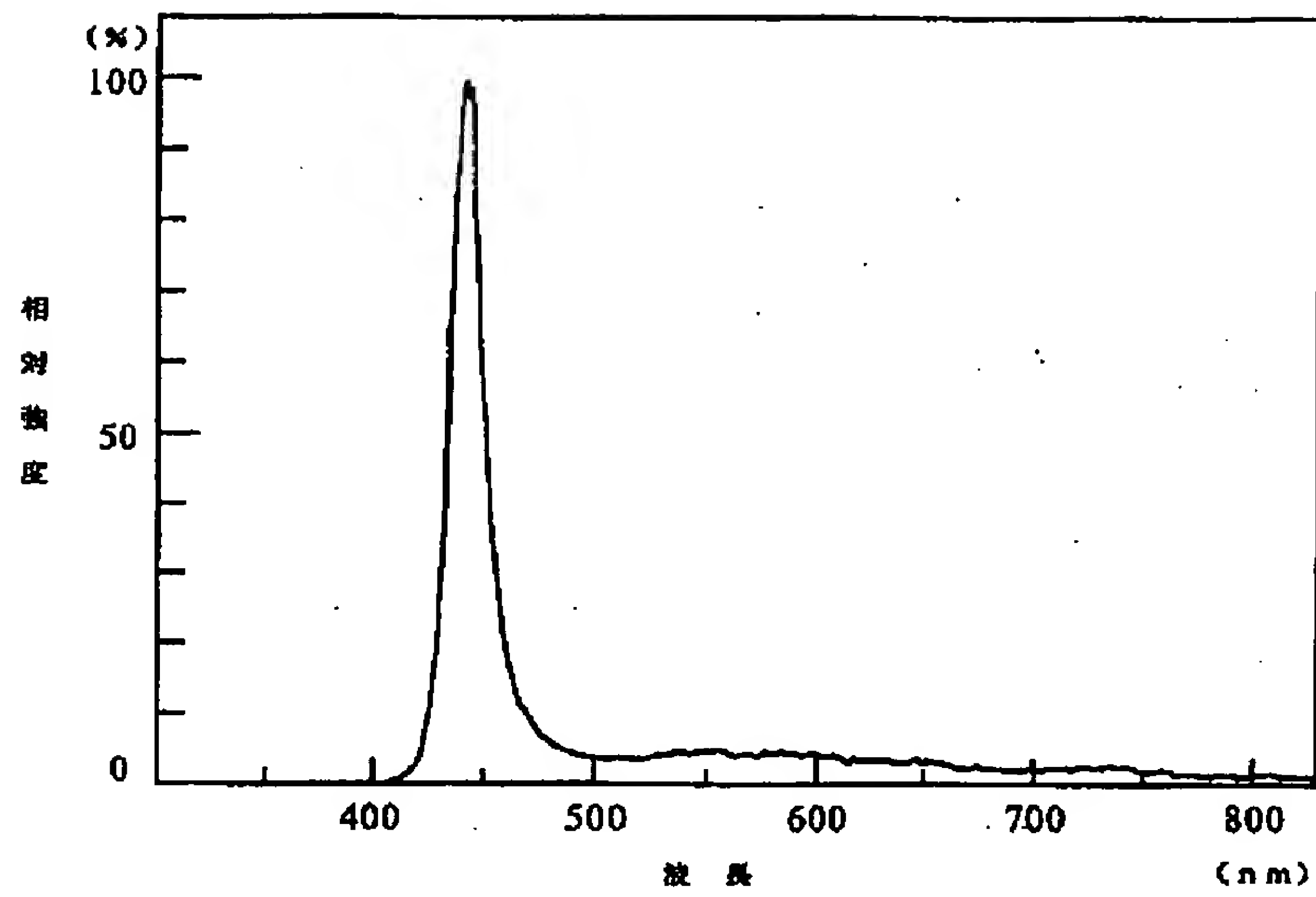
【図2】



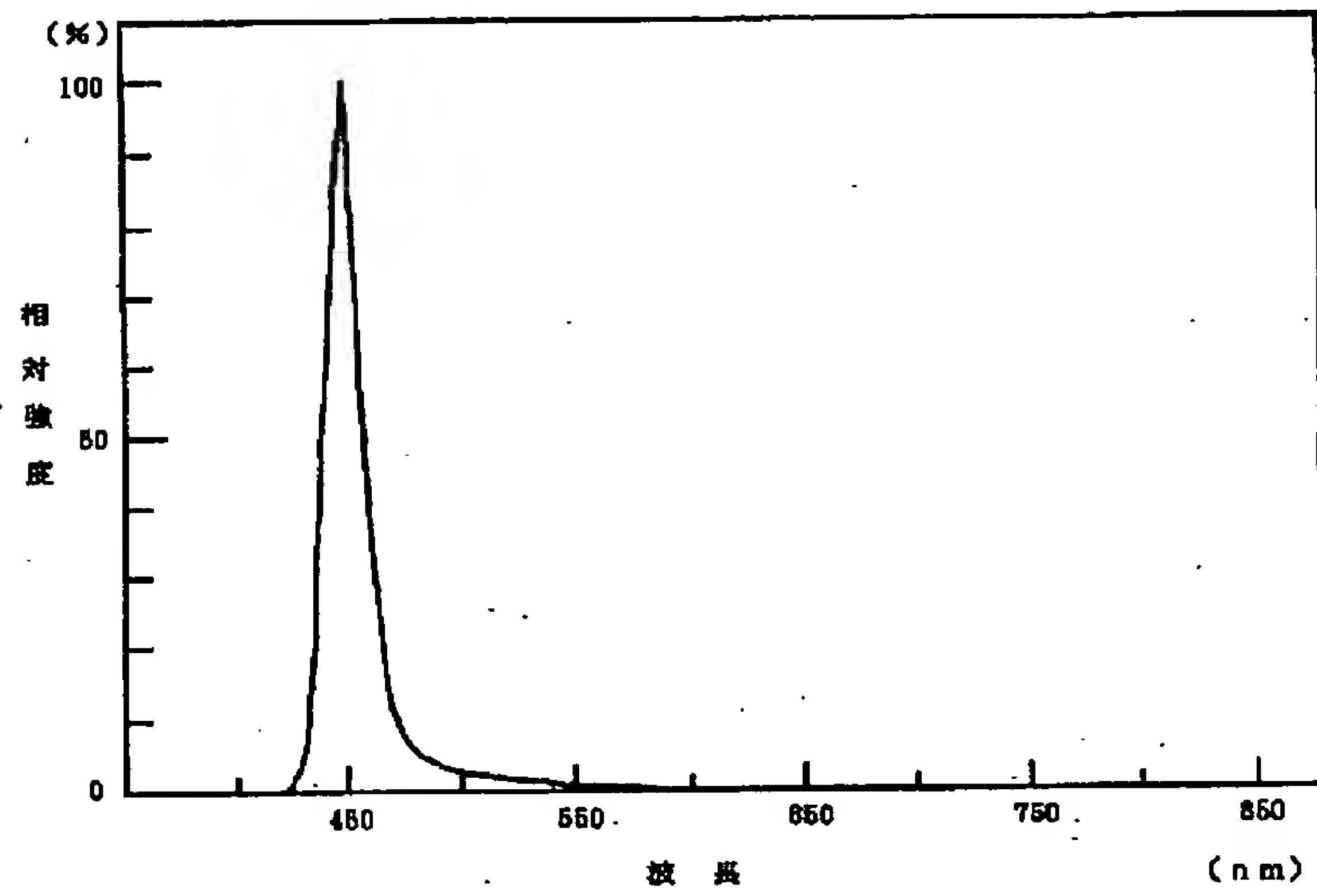
【図3】



【図4】



【図5】



THIS PAGE BLANK (USPTO)